

بررسی آزمایشگاهی مقایسه امتزاج پذیری گاز دی اکسید کربن و نفت های خام و سنتز شده مطالعه موردی: یکی از مخازن جنوب ایران

صادق حسن پور^۱، محمدرضا ملایری^۱ و مسعود ریاضی^{۲*}

۱- بخش مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، ایران

۲- مرکز تحقیقات پیشرفته ازدیاد برداشت از مخازن نفتی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۸

تاریخ دریافت: ۹۴/۴/۱۶

چکیده

از مشکلات مهم در فرآیندهای ازدیاد برداشت نفت، احتمال ترسیب و نشست آسفالتین می باشد. این مساله ممکن است منجر به آسیب سازند یا انسداد ناحیه جریان در اطراف چاه، جذب آسفالتین بر سطح کانی های مخزن و سپس تغییر ترشوندگی مخزن از حالت آب تر به نفت تر، ترسیب در واحدهای فرآورش سیال و در نتیجه کاهش بازیابی مؤثر نفت شود. مطالعه حاضر به بررسی و مقایسه اثر نفت های سنتزی حاوی نرمال پارافین در حالت بدون آسفالتین و با آسفالتین و نفت خام بر کشش بین سطحی گاز دی اکسید کربن- نفت در دمای ثابت و فشارهای مختلف با استفاده از روش ناپدید شدن کشش بین سطحی می پردازد. نتایج نشان می دهند که نرمال پارافین به عنوان عامل ناپایداری ذرات آسفالتین در سطح فاز نفتی عمل کرده و افزایش مقدار آن در ترکیب نفتی سبب انتقال بیشتر آسفالتین به سطوح بین نفت و گاز می شود که این خود موجب افزایش کشش بین سطحی سیالات و کاهش انحلال پذیری دی اکسید کربن می گردد. همچنین در فرآیند کاهش کشش بین سطحی با افزایش فشار، سرعت رسیدن به امتزاج پذیری نسب به فشار، در اطراف نقطه آغاز ترسیب آسفالتین، کاهش می یابد. تجمع آسفالتین در سطح تماس نفت- گاز برای نفت های حاوی آسفالتین، بر روند شیب نمودار ناپدید شدن کشش بین سطحی در حرکت به سمت شرایط امتزاج پذیری، اثر می گذارد و ترسیب آسفالتین سبب کاهش شیب نمودار کشش بین سطحی شده که دستیابی به شرایط امتزاج پذیری را سخت تر می کند.

کلمات کلیدی: ترسیب آسفالتین، کشش بین سطحی، امتزاج پذیری، ازدیاد برداشت و نرمال پارافین

مقدمه

نمی پذیرد [۲]. ترسیب آسفالتین یکی از عمده ترین مشکلات صنعت نفت در فرآیندهای بهره برداری، انتقال و فرآوری است. در فرآیندهای بازیافت نفت، به ویژه در تزریق گاز، ترسیب^۱ و نشست^۲ آسفالتین، می تواند سبب مسدود شدن سازند، تجهیزات دهانه چاه و بهره برداری و ایجاد هزینه های زیاد شود. در دهه های گذشته تعدادی از محققان به بررسی طبیعت

آسفالتین سنگین ترین جزء یک سیال نفتی است که قابلیت انحلال پذیری در تولوئن را دارد ولی در نرمال پارافین ها (مانند هپتان و پنتان) غیر قابل انحلال می باشد [۲ و ۱]. از آنجایی که آسفالتین از لحاظ شیمیایی و فیزیکی بسیار مقاوم بوده، مقابله با آن در فرآیندهای مختلف نفتی به آسانی صورت

1. Precipitation
2. Deposition

mriazi@shirazu.ac.ir

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

تماس امتزاج‌پذیری را نشان می‌دهد، در حالی که کشش‌های بین سطحی گاز با نفت بعد از دستیابی به تعادل کامل بین فازهای سیال، تماس چند گانه امتزاج‌پذیری^۱ را اندازه‌گیری می‌کند. رفتار دینامیکی کشش‌های بین سطحی مشاهده شده بین اولین تماس‌های امتزاج‌پذیر و تماس‌های چند گانه امتزاج‌پذیر، فعل و انفعال‌های پیوسته‌های بین فازهای سیال را شبیه‌سازی کرده که سبب کنترل تعادل فازی ارائه شده در توسعه تماس‌های چند گانه امتزاج‌پذیر می‌شود [۱۰]. بنابراین امتزاج‌پذیری بین گاز تزریقی و نفت خام کمک می‌کند تا بتوان دوباره مقدار متناهی از نفت خام به تله افتاده را به حرکت در آورد و همچنین به طور موثر بازیافت را بهبود بخشد. سیال‌های جابه‌جا کننده (حلال) مانند نیتروژن، دی اکسید کربن، گازهای دودکش^{۱۰}، گازهای طبیعی و گازهای طبیعی غنی شده تحت شرایط مناسب فشاری، دمایی و ترکیبات نفت خام امتزاج‌پذیر هستند و جهت جابه‌جا کردن نفت خام به مخزن تزریق می‌شوند.

نتایج حاصل از مطالعه کاظم زاده نشان می‌دهد که با سنگین‌تر شدن آسفالتین در محلول‌های نفت سنتزی در اندازه‌گیری کشش بین سطحی نفت-گاز، شدت ترسیب آسفالتین نیز افزایش می‌یابد [۱۵]. در واقع با افزایش غلظت آسفالتین تا یک مقدار مشخص، ذرات آسفالتین به سمت سطح گاز-نفت حرکت می‌کنند.

حضور این ذرات در این سطح، سبب برهم زدن نیروهای بین مولکولی و افزایش کشش بین سطحی می‌شود. نتایج حاصل از مطالعه ذوالقدر و همکاران نشان می‌دهد که گروه‌های پارافینی نقش مهمی در کشش بین سطحی سیستم‌های چند جزئی ایفا می‌کنند [۱۶]. انواع مختلف پارافین، بیشترین اثر را بر شیب تغییرات کشش بین سطحی در مقابل فشار در دمای ثابت دارند، زیرا روند تغییرات کشش بین سطحی برای انواع مختلف پارافین و دی اکسید کربن، با روند تغییرات کشش بین سطحی در

ترکیبات آلی سنگین و مکانیزم‌های تشکیل و ترسیب مواد آلی پرداخته‌اند ولی به دلیل پیچیدگی مساله، این پدیده‌ها به خوبی شناخته نشده‌اند. از آزمایش‌های در دسترس و اطلاعات میدانی مشخص شده است که مواد آلی سنگین موجود در نفت از ذرات با وزن مولکولی بسیار بالایی برخوردار می‌باشند. از نقطه نظر پیچیدگی مخازن نفتی، مطالعه و درک ترسیبات در جای آلی یک چالش عمده می‌باشد [۳].

کشش بین سطحی^۱ تعاریف مختلفی دارد که رایج‌ترین آنها عبارتند از شاخص کمی رفتار مولکولی بین سطحی یا کشش مرزی در سطح یا فصل مشترک بین دو سیال (گاز-مایع) یا (مایع-مایع) امتزاج‌ناپذیر [۴]. از تعاریف بیان شده برای جابه‌جایی امتزاج‌پذیری دو سیال در مقاله‌ها [۵-۸] می‌توان نتیجه گرفت دو سیال که مرز مشترکی ندارند و همچنین کشش بین سطحی آنها صفر باشد را امتزاج‌پذیر گویند. حداقل فشار امتزاج‌پذیری^۲ در اولین تماس^۳ مهم‌ترین پارامترها برای ارزیابی شرایط امتزاج‌پذیری بین گاز و نفت مخزن هستند. برای این که بیشترین بازیافت نفت را داشته باشیم حداقل فشار امتزاج‌پذیری گاز باید از فشار میانگین مخزن پایین‌تر باشد [۹].

از روش‌های آزمایشگاهی برای ارزیابی امتزاج‌پذیری گاز-نفت تحت شرایط مخزن می‌توان به لوله قلمی^۴، حباب بالا رونده^۵، نمودارهای فشار-ترکیبی^۶ و روش ناپدید شدن کشش بین سطحی^۷ اشاره نمود [۱۰-۱۳]. مقایسه بین روش‌های فوق نشان می‌دهد که استفاده از روش ناپدید شدن کشش بین سطحی سبب صرفه‌جویی در هزینه، زمان و مقدار سیال مصرفی شده [۱۰]؛ ضمن آن که این روش قابلیت اندازه‌گیری کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیر نفت‌هایی با درصد زیادی آسفالتین را نیز دارد. بنابراین می‌تواند در فهم دقیق‌تر شرایط تشکیل ترسیب آسفالتین در فرآیند تزریق گاز نیز کمک قابل توجهی کند [۱۴]. در روش ناپدید شدن کشش بین سطحی، کشش بین سطحی بین گاز و نفت در شرایط آزمایشگاهی، در دمای ثابت و فشارهای مختلف یا سطوح متفاوت غنی شدگی^۸ از فاز گاز، اندازه‌گیری می‌شود. سپس شرایط امتزاج‌پذیری گاز یا نفت با برون‌یابی نمودار کشش بین سطحی در مقابل فشار یا غنی شدگی تا صفر شدن کشش بین سطحی، تعیین می‌شود. کشش بین سطحی اندازه‌گیری شده بین نفت و گاز در اولین تماس آنها در روش ناپدید شدن کشش سطحی، اولین

1. Interfacial Tension (IFT)

2. Minimum Miscibility Pressure (MMP)

3. First Contact Miscibility (FCM)

4. Slim Tube

5. Rising Bubble Apparatus

6. Pressure - Composition (P/X) Diagrams

7. Vanishing Interfacial Tension (VIT)

8. Enrichment

9. Multi Contact Miscible (MCM)

10. Enriched Flue Gas

دارند. از آنجایی که ترسیب آسفالتین ممکن است در مخازن نیز اتفاق بیفتد تزریق عوامل تعلیق کننده (مانند رزین‌ها) به مقدار مناسب در مخازن می‌تواند ترسیب آسفالتین را کنترل و یا حذف کند که بر خلاف آسفالتین مانع از افزایش کشش بین سطحی گاز و نفت می‌شود.

ج) آسفالتین‌ها در نرمال آلکان‌ها (نرمال پنتان و نرمال هپتان) ترسیب می‌کنند ولی با وجود این آلکان‌های نرمال مایع در نفت سنتز شده، رزین‌ها از سطح آسفالتین جدا شده و باعث می‌شود که مولکول‌های آسفالتین برای کاهش انرژی سطحی آزاد خود به هم بچسبند و ترسیب کنند. لذا با وجود این تفاوت‌های آشکار و نقش متفاوت آنها در نفت خام و سنتز شده حاوی نرمال هپتان، اثر رزین‌ها بر کشش بین سطحی در این مطالعه مورد بررسی قرار نگرفته است. در ادامه دستگاه‌ها و نفت‌های سنتزی مورد استفاده در این مطالعه شرح داده خواهد شد.

دستگاه اندازه‌گیری کشش بین سطحی

در آزمایش‌های این مطالعه، کشش بین سطحی تعادلی بین هر کدام از محلول‌های نفت سنتزی و گاز دی اکسید کربن در دمای 50°C و بازه فشاری مختلف با دستگاه IFT 700 (Vinci فرانسه)، اندازه‌گیری شد. این دستگاه شامل یک محفظه از جنس فولاد با حجم داخلی 20 cm^3 که دو طرف آن دارای یک محفظه شیشه‌ای است که امکان ثبت تصویر قطره توسط دوربین رافراهم می‌سازد، سیستم تصویربرداری که از یک دوربین آزمایشگاهی با سرعت فریم مناسب برای گرفتن عکس‌های دیجیتال پی در پی از شکل قطره نفتی آویزان با حرکت دینامیکی در هر ثانیه، دو سیستم پیستون-سیلندر که هر دو به یک پمپ فشار بالا برای تزریق گاز متصل هستند و در جهت جابه‌جایی نفت و گاز به محفظه عمل می‌کنند، سوزن تزریق موئین از جنس فولاد با قطر بیرونی $1\text{ mm} \pm 0.01/0.5$ برای تزریق قطره که در بالای محفظه نصب می‌شود، نرم‌افزاری که براساس روش آنالیز شکل متقارن قطره^۱ طراحی شده است، کشش بین سطحی بین گاز - مایع و مایع - مایع را محاسبه می‌کند. همچنین یادآور می‌شود که بیشترین فشار و دمای عملیاتی این دستگاه به ترتیب 1000 psi (معادل 70 مگاپاسکال) و 175°C است.

مقابل فشار برای سوخت دیزلی و دی اکسید کربن یکسان است [۱۷]. با افزایش اختلاف چگالی بین فازهای نفت خام و دی اکسید کربن یا به عبارتی، با افزایش وزن مولکولی ترکیبات سنگین تر نفت خام، مقادیر حداقل فشار امتزاج‌پذیری نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه سبب کاهش انحلال دی اکسید کربن در نفت خام می‌شود. بنابراین برای دستیابی به امتزاج‌پذیری در اولین تماس یا امتزاج‌پذیری چند تماسی در دماهای بالاتر آزمایش و فشار عملیاتی بالاتر (MMP یا P_{max}) مورد نیاز است [۱۸].

روش تحقیق

مطالعه حاضر بر روی نفت یکی از مخازن جنوب ایران که تاکنون از لحاظ کشش بین سطحی به روش ناپدید شدن کشش بین سطحی مورد مطالعه قرار نگرفته، انجام شده است. در ابتدا چگالی سیالات نفتی مورد استفاده (یعنی محلول‌های نفت سنتزی که شامل تولوئن و هپتان می‌باشند، در حالت‌های با و بدون آسفالتین و نفت خام) اندازه‌گیری شده، سپس کشش بین سطحی محلول‌های سنتزی بدون آسفالتین و محلول حاوی 5% وزنی آسفالتین استخراج شده از نفت خام و خود نفت خام با گاز دی اکسید کربن به روش ناپدید شدن کشش بین سطحی، در دمای ثابت و در یک محدوده فشاری وسیع اندازه‌گیری و بررسی می‌شوند. در ادامه اثر فشار، میزان نرمال پارافین و میزان آسفالتین بر کشش بین سطحی سیالات مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در پایان نیز اثر آسفالتین بر کم‌ترین فشار امتزاجی نفت-گاز مورد مطالعه قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است که رزین‌ها نیز به‌عنوان ترکیبات سنگین در نفت خام نیز می‌توانند بر کشش بین سطحی تاثیر بگذارند. در واقع رزین‌ها ترکیباتی مشابه با آسفالتین‌ها هستند که نسبت هیدروژن به کربن کمتری دارند ولی تفاوت چشمگیری میان رزین‌ها و آسفالتین‌ها دیده می‌شود که از جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف) آسفالتین‌ها در نفت خام حل نمی‌شوند بلکه به شکل کلوییدی پخش می‌شوند اما رزین‌ها به آسانی در نفت خام حل می‌شوند.

ب) رزین‌ها نقش عوامل تعلیق آسفالتین در نفت خام را

1. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)

فشاری متفاوت با دستگاه DMA HPM شرکت Anton paar، اندازه‌گیری شدند. تصویر این دستگاه در شکل ۲ نشان داده شده است. در واقع داده‌های دانسیته به‌عنوان داده‌های ورودی دستگاه IFT700 مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

استخراج آسفالتین و تهیه نفت سنتزی

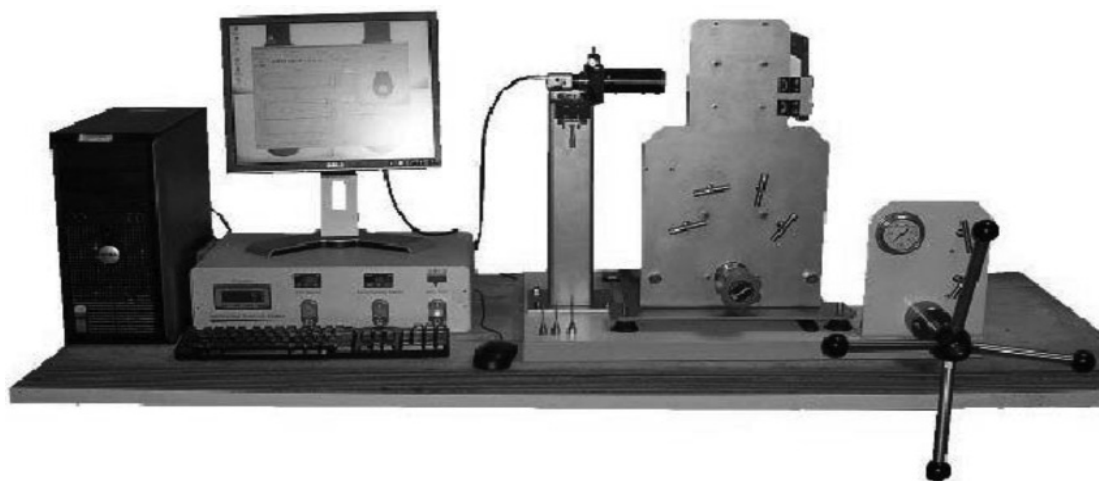
جداسازی آسفالتین از نمونه نفتی مورد آزمایش، توسط روش ASTM (D2007-80) صورت گرفت. روش کار به این صورت بود که نرمال هپتان با نسبت ۴۰ به ۱ به نفت خام اضافه گردید. سپس مخلوط به مدت دو روز و در هر روز به مدت ۴ hr به وسیله دستگاه همزن مغناطیسی، مخلوط شده تا همگن شود. سپس بعد از همگن نمودن مخلوط نفت خام و نرمال هپتان، ترسیب آسفالتین با استفاده از کاغذ صافی از مخلوط جدا می‌شود.

کاغذ صافی که برای جدا کردن آسفالتین استفاده می‌شود باید دارای چنان بافتی باشد که کوچک‌ترین ذرات ترسیب را از خود عبور ندهد و در عین حال سیال را سریع صاف کند. برای به‌دست آوردن نمونه خالص‌تر، آسفالتین در تولوئن حل می‌شود و این بار در دستگاه سوکسوله^۱ با عمل بازگردانی^۲ توسط نرمال هپتان ترسیب داده می‌شود. این فرآیند آن قدر تکرار می‌شود تا محلول جمع شده در مخزن سوکسوله شفاف شود. محلول‌های سنتزی مورد استفاده در این پژوهش در ۶ مرحله ساخته و مورد آزمایش قرار می‌گیرند.

فرآیند کار با دستگاه به این صورت است که گاز مورد نظر در فشار دلخواه به محفظه تزریق می‌شود. سپس تا رسیدن به تعادل کامل (ثابت ماندن فشار و دمای محفظه قابل مشاهده) وقت کافی داده می‌شود. سیال نفتی به آرامی با باز کردن شیر از بالای محفظه به‌صورت قطره تزریق می‌شود. نرم‌افزار آنالیز شکل قطره، به‌وسیله قطر سوزنی که نفت را تزریق می‌کند، تنظیم شده و دانسیته نفت و گاز مورد استفاده در فشار مورد نظر، وارد می‌شود، سپس کشش بین سطحی دو سیال با گذشت زمان نشان داده می‌شود. اندازه‌گیری کشش بین سطحی تا ثابت شدن آن (رسیدن به تعادل ترمودینامیکی) ادامه داده خواهد شد. برای رسیدن به تعادل ترمو دینامیکی سریع‌تر، چندین قطره (حدود ۱۰ قطره) نفت (سنتز شده یا خام) به درون محفظه تزریق می‌شود. در این آزمایش‌ها تعادل زمانی در نظر گرفته خواهد شد که کشش بین سطحی با گذشت زمان تغییری نداشته باشد. با توجه به نوسان چند میلی نیوتونی دستگاه، ابتدا تغییرات کشش بین سطحی نسبت به زمان رسم و سپس متوسط کشش بین سطحی اندازه‌گیری شده در صد ثانیه آخر به‌عنوان کشش بین سطحی در آن دما و فشار مشخص می‌شود. شکل ۱ نمایی از دستگاه IFT 700 مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

دستگاه اندازه‌گیری چگالی سیالات

در این مطالعه، دانسیته نفت‌های سنتزی در دمای ۵۰°C و بازه



شکل ۱- دستگاه اندازه‌گیری کشش بین سطحی IFT 700

1. Soxhlet
2. Reflux



شکل ۲- دستگاه آزمایشگاهی DMA HPM برای اندازه‌گیری چگالی سیالات.

بحث نتایج آزمایشگاهی

بررسی اثر فشار بر کشش بین سطحی

در حالت کلی کشش بین سطحی بین نفت و گاز با افزایش فشار، کاهش می‌یابد. در مخازن نفتی در فشارهای زیاد، در اغلب موارد فشار بخار بالای سطح مایع باعث رسیدن تعدادی از مولکول‌های گازی به سطح مایع شده و در نتیجه مقدار کشش بین سطحی کم خواهد بود. جذب این مولکول‌ها توسط مولکول‌های سطح مایع انجام می‌شود که این امر باعث کاهش کشش بین سطحی می‌شود. اگر گاز بالای مایع پرفشار باشد حضور این گاز مانند حضور یک فاز مایع دیگر در بالای فاز اصلی بوده و جذب مولکول‌ها در بین سطح، بیش‌تر از حضور گاز کم فشار می‌باشد. به عبارت دیگر فاز گاز پر فشار تمایل به افزایش امتزاج‌پذیری با فاز مایع دارد و بنابراین با افزایش فشار، کشش بین سطحی گاز-مایع کاهش می‌یابد [۴].

بررسی اثر نرمال پارافین بر کشش بین سطحی

کشش بین سطحی یک خاصیت مهم برای فرآیندهای زیادی مانند ازدیاد برداشت نفت توسط تزریق گاز یا سیال در محیط متخلخل، انتقال جرم و انتقال حرارت است. در حالی که اکثر خواص ترمودینامیکی به تک تک فازهای سیالات بستگی دارد کشش بین سطحی به صورت یک خاصیت واحد، در سطح بین فازها مطرح می‌شود. این خاصیت بین سطحی به شدت به ترکیبات فازهای سیال در تماس و واکنش‌های انتقال جرم بین فازها بستگی دارد [۱۹].

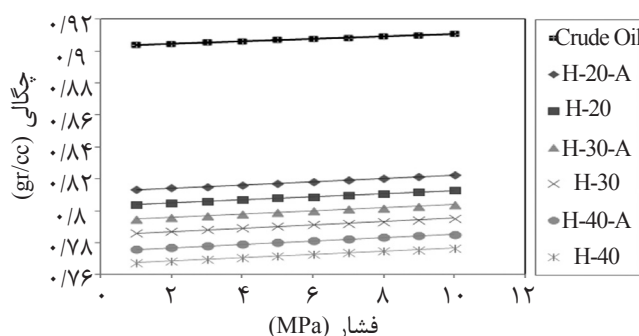
در مرحله اول محلول سنتزی حاوی ۶۰٪ تولوئن - ۴۰٪ نرمال هپتان است. در مرحله دوم و سوم محلول سنتزی به ترتیب حاوی ۷۰٪ تولوئن - ۳۰٪ نرمال هپتان و ۸۰٪ تولوئن - ۲۰٪ نرمال هپتان می‌باشد که در ادامه مطالعه این محلول‌ها به ترتیب به صورت H-20 و H-30 ، H-40 در اشکال و جداول نمایش داده شده‌اند. در مراحل چهارم تا ششم، ۵٪ وزنی آسفالتین به ترتیب به مراحل اول تا سوم (حاوی تولوئن و نرمال هپتان) اضافه می‌شوند. جهت توزیع ذرات آسفالتین و همگن نمودن محلول، محلول سنتزی را به ترتیب به مدت ۵ hr روی دستگاه همزن مغناطیسی^۱، ۲۴ hr درون دستگاه لرزاننده^۲ با سرعت ۱۵۰ rpm و ۳۰ min درون دستگاه فرا صوتی^۳ قرار داده شد.

اندازه‌گیری و مقایسه چگالی نفت‌های سنتزی مختلف

مقادیر چگالی در نفت‌های مختلف در بازه فشاری مختلف و دمای ۵۰°C در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به ثابت ماندن دما، افزایش فشار سبب افزایش چگالی سیالات در هر دو نفت سنتزی و خام شده است، همچنین با کاهش مقدار نرمال هپتان (افزایش مقدار تولوئن)، چگالی محلول‌های نفت سنتزی در ترکیب‌های بدون و با آسفالتین در هر فشار، افزایش می‌یابد.

اضافه نمودن آسفالتین به محلول‌های نفت سنتزی نیز سبب افزایش چگالی محلول‌های نفتی شده است. ضمن آن که اختلاف چگالی محسوسی بین چگالی نفت‌های سنتزی استفاده شده و نفت خام به علت تفاوت در ترکیب آنها، مشاهده شده است.

1. Stirrer
2. Shaker
3. Sonic



شکل ۳- تمایز چگالی بین محلول‌های نفت سنتزی و نفت خام در بازه فشاری مختلف و دمای 50°C

اختلاف در ترکیب محلول‌های نفتی (از نظر میزان نرمال هپتان و تولوئن)، فشار گاز به‌عنوان یک پدیده تاثیرگذار سبب همگرایی مقدار کشش بین سطحی محلول‌های مختلف نفتی و گاز می‌شود.

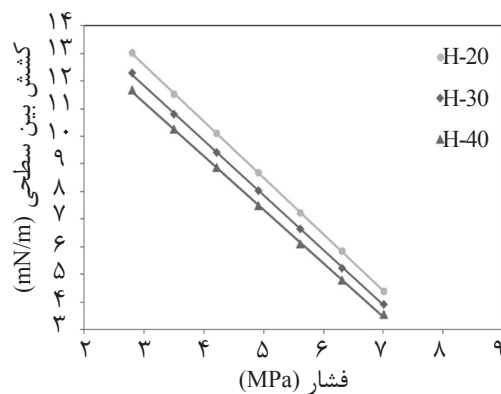
بررسی اثر آسفالتین بر کشش بین سطحی

با افزودن ۵٪ وزنی آسفالتین به محلول‌های نفتی حاوی تولوئن-نرمال هپتان بخش قبل، کشش بین سطحی بین این محلول‌ها و گاز دی‌اکسید کربن در بازه فشاری $2/8$ تا $8/4$ MPa و دمای 50°C اندازه‌گیری شد (شکل ۵).

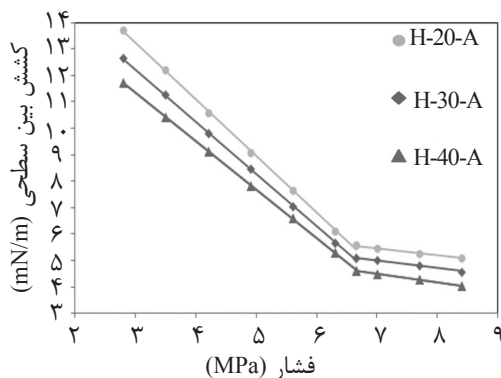
با مقایسه اشکال ۴ و ۵ مشاهده شده است که اضافه نمودن آسفالتین به محلول سنتزی باعث افزایش کشش بین سطحی در هر فشار می‌شود. همچنین با افزایش فشار، نمودار IFT محلول بدون آسفالتین با یک شیب تند کاهش می‌یابد در حالی که با اضافه نمودن آسفالتین به محلول سنتزی، این نمودار با دو شیب متفاوت افت می‌کند. تاثیر آسفالتین بر کشش بین سطحی وقتی که پوشش سطح آسفالتین بین سطح گاز-نفت از یک مقدار آستانه تجاوز کند بیشتر می‌شود و این یکی از عوامل مشاهده نمودارهای دوگانه و سه‌گانه میزان ناپدید شدن کشش بین سطحی در کارهای آزمایشگاهی مختلف است [۲۰]. کاهش کشش بین سطحی با افزایش فشار در بازه فشاری کم (بازه اول) شکل ۵ ناشی از انتقال جرم بین نفت و گاز می‌باشد.

کشش بین سطحی بین محلول‌های حاوی تولوئن-نرمال هپتان و گاز دی‌اکسید کربن در بازه فشاری $2/8$ تا 7 MPa و در دمای 50°C در شکل ۴ نمایش داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است و با توجه به مطالب بخش قبل، با افزایش فشار مقادیر کشش بین سطحی بین محلول‌های نفتی و گاز دی‌اکسید کربن روند کاهشی را نشان می‌دهد. از سوی دیگر در یک فشار ثابت مقدار کشش بین سطحی بین گاز و محلول حاوی ۲۰٪ نرمال هپتان (۸۰٪ تولوئن) بیشترین مقدار و مقدار کشش بین سطحی بین گاز و محلول حاوی ۴۰٪ نرمال هپتان (۶۰٪ تولوئن) کم‌ترین را در بین سه محلول فوق دارد. با افزایش حجم ۱۰٪ نرمال هپتان (کاهش حجمی ۱۰٪ تولوئن)، مقدار این کمیت در آن فشار کاهش می‌یابد. از آن جایی که نرمال هپتان از لحاظ وزن مولکولی از تولوئن سبک‌تر است، افزایش حجم نرمال هپتان (کاهش حجم تولوئن) سبب سبک‌تر شدن (کاهش وزن مولکولی) محلول نفتی می‌شود. با سبک‌تر شدن محلول نفتی اختلاف چگالی بین نفت - گاز کاهش می‌یابد که سبب افزایش امتزاج‌پذیری گاز و نفت و در نتیجه کاهش کشش مرزی در سطح مشترک بین دو سیال می‌شود. نکته دیگری که از شکل ۴ برداشت می‌شود این است که در فشارهای بالا، اختلاف کشش بین سطحی محلول‌های مختلف نفتی و گاز نسبت به فشارهای اولیه کمتر می‌شود به عبارت دیگر حتی با وجود



شکل ۴- نمودار کشش بین سطحی بر حسب فشار برای محلول‌های نفتی بدون آسفالتین حاوی نرمال هپتان با درصدهای مختلف با گاز دی اکسیدکربن در دمای ۵۰°C



شکل ۵- نمودار کشش بین سطحی بر حسب فشار برای محلول‌های نفت سنتزی حاوی آسفالتین با گاز دی اکسیدکربن در دمای ۵۰°C

سیالات است که موجب افزایش کشش بین سطحی سیالات و کاهش انحلال‌پذیری دی اکسید کربن می‌شود. افزایش نرمال پارافین همچنین به معنای افزایش استحکام ذرات آسفالتین در سطح بین دو سیال است. بنابراین این دو عامل (ناپایداری ذرات آسفالتین در سطح فاز نفتی و افزایش استحکام ذرات آسفالتین در سطح بین دو سیال) باعث می‌شود ابتدا در نمودار کشش بین سطحی در مقابل فشار، در فشارهای کم، شیب کشش بین سطحی تغییر کرده و ذرات آسفالتین زودتر ترسیب کند.

در ادامه در فشار عطفی (در بازه دوم) با افزایش حجم نرمال پارافین، تعداد ذرات آسفالتین در سطح بین دو سیال افزایش می‌یابد و بر همین اساس کشش بین سطحی بیشتر می‌شود. از سوی دیگر افزایش فشار، نیز سبب انحلال بیشتر دی اکسید کربن در فاز نفتی و بنابراین کاهش کشش بین سطحی می‌شود.

در واقع با افزایش فشار همان‌گونه که قبلاً اشاره شد تعدادی از مولکول‌های گازی وارد سطح نفت شده (مولکول‌های گازی در فاز نفتی حل می‌شوند)، بنابراین فاز نفتی متورم شده که نهایتاً سبب کاهش کشش مرزی بین دو سیال در بازه اول می‌شود.

با توجه به شکل ۵ می‌توان دید در بازه فشاری بالا (ناحیه دوم) شیب نمودار کاهش کشش بین سطحی نسبت به بازه اول کمتر است. علت این اتفاق را می‌توان در کاهش انحلال‌پذیری گاز دی اکسید کربن در فاز نفتی به علت ترسیب آسفالتین در سطح بین دو سیال جستجو کرد. با افزایش فشار (در بازه دوم)، سرعت رسیدن به امتزاج‌پذیری نسب به فشار، در اطراف نقطه آغاز ترسیب آسفالتین^۲، کاهش می‌یابد. همچنین حضور نرمال پارافین، سبب افزایش ترسیب آسفالتین می‌شود. در عمل نرمال پارافین از یک طرف به‌عنوان عامل ناپایداری ذرات آسفالتین در سطح فاز نفتی عمل می‌کند و در واقع افزایش نرمال پارافین به معنای انتقال بیشتر آسفالتین به سطح بین

1. Swell

2. Asphaltene Precipitation Onset

تماس نفت-گاز برای نفت‌های خام آسفالتینی، بر روند شیب نمودار ناپدید شدن کشش بین سطحی در حرکت به سمت شرایط امتزاج‌پذیری، اثر می‌گذارد و ترسیب آسفالتین سبب کاهش شیب نمودار ناپدید شدن کشش بین سطحی می‌شود و دست‌یابی به شرایط امتزاج‌پذیری را سخت‌تر می‌کند.

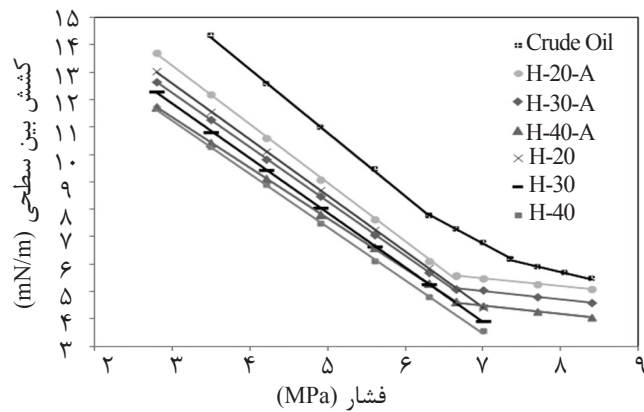
نکته دیگر اینکه مقدار کشش بین سطحی بین نفت خام-گاز دی اکسید کربن در همه فشارها، بیشتر از این مقدار در نفت‌های سنتزی-گاز دی اکسید کربن است و این اختلاف در بازه اول نمودارهای کشش بین سطحی - فشار بیشتر از بازه انتهایی می‌باشد. علت آن را باید در اختلاف ترکیب‌های نفت خام و سنتزی جستجو کرد. نفت سنتزی فقط حاوی آسفالتین خالص است در حالی که نفت خام علاوه بر آسفالتین شامل ترکیبات سنگین دیگری نیز هست که انحلال گاز دی اکسید کربن در آن کمتر صورت گرفته و کشش بین سطحی بیشتر از نفت سنتزی می‌باشد. این عمل در بازه انتهایی برعکس بوده و افزایش فشار سبب انحلال‌پذیری بیشتر گاز دی اکسید کربن در نفت خام شده و ترسیب آسفالتین کمتر اتفاق افتاده و شیب نمودار کشش بین سطحی بیشتر از حالتی است که نفت سنتزی مورد آزمایش قرار گرفته است. بنابراین همان گونه که مشاهده می‌شود افزایش فشار در فشارهای بالا سبب همگرایی این نمودار می‌شود و اختلاف کشش بین سطحی آنها در هر فشار کمتر می‌شود.

بررسی اثر آسفالتین بر کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیری (MMP)

کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیری و درصد تغییر شیب بازه‌ها در نفت‌های مختلف در جدول ۱، همچنین کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیری در بازه انتهایی برای نفت‌های مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. اسکروچی و همکاران دریافتند که رفتار دینامیکی قطره براساس انتقال جرم در طول آزمایش‌های ناپدید شدن کشش سطحی، بر اندازه حداقل فشار امتزاج‌پذیری توسط روش ناپدید شدن کشش سطحی (VIT-MMP) اثر شدیدی ندارد [۲۰]. همان گونه که در جدول ۱ و شکل ۷ مشاهده می‌شود، با کاهش مقدار نرمال هپتان (افزایش مقدار تولوئن) در محلول‌های بدون و با آسفالتین، رسیدن به شرایط امتزاج‌پذیری دو سیال به مراتب سخت‌تر شده و مقدار کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیری افزایش می‌یابد.

در مجموع برآیند اثر این دو فاکتور مخالف (افزایش ترسیب آسفالتین بر اثر افزایش حجم نرمال پارافین و افزایش فشار) نیز سبب کاهش شیب نمودار کشش بین سطحی در مقابل فشار در بازه دوم می‌شود. بنابراین وجود نرمال پارافین و افزایش میزان آن در نفت حاوی آسفالتین سبب بهبود و شتاب در پدیده ترسیب آسفالتین و افزایش فشار سبب کاهش کشش بین سطحی می‌شود. شکل ۶ ترکیبی از اشکال ۴، ۵ و همچنین نمودار تغییرات کشش بین سطحی نفت خام و گاز دی اکسید کربن را در بازه فشاری مختلف و دمای 50°C نشان می‌دهد.

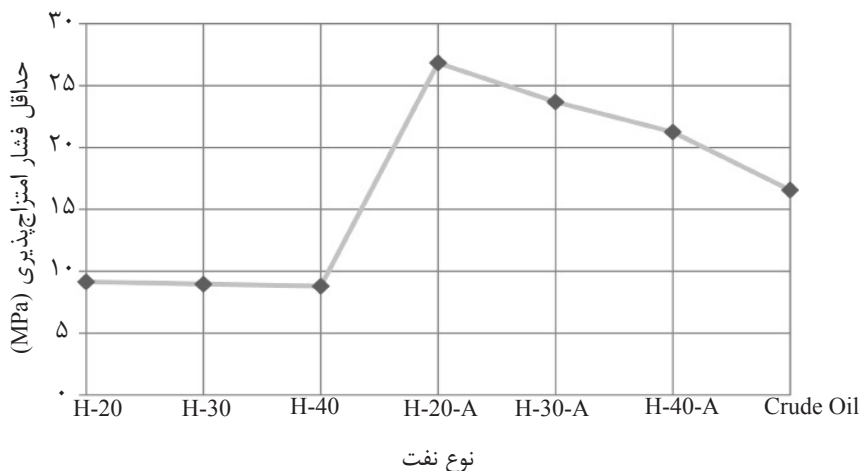
همان‌طور که در شکل فوق دیده می‌شود با فرض ثابت بودن درصد حجمی نرمال هپتان و تولوئن، مقادیر کشش بین سطحی در همه فشارها برای محلول‌های دارای آسفالتین بیشتر از محلول‌های بدون آسفالتین می‌باشد. بنابراین کاهش حجم نرمال هپتان (افزایش حجم تولوئن) و اضافه شدن آسفالتین به محلول نفتی سبب افزایش مقدار کشش بین سطحی در هر فشار می‌شود. در ادامه کشش بین سطحی بین نفت خامی که آسفالتین از آن استخراج شده بود و گاز دی اکسید کربن در بازه فشاری مختلف و دمای 50°C اندازه‌گیری شد. نمودار کشش بین سطحی بین نفت خام و گاز دی اکسید کربن با سه شیب متفاوت کاهش یافت. تا اینجا بیان شد که در فشارهای پایین (ناحیه اول) با افزایش فشار، کشش بین سطحی به علت حل شدن گاز درون فاز نفتی کاهش می‌یابد. اما پس از این که فشار تا یک حد مشخصی افزایش می‌یابد (ناحیه دوم)، ترکیبات سنگین هم چون آسفالتین در سطح تماس دو سیال (گاز و نفت) ترسیب می‌شوند و باعث کاهش روند تغییر نمودار کشش بین سطحی بر حسب فشار می‌شود. حال در مورد بازه سوم نمودار فوق می‌توان گفت که اگر مقدار ترسیب‌های تجمع یافته در سطح مشترک از حد آستانه مشخصی عبور نماید، روند تغییرات شیب عوض شده و ناحیه سوم آغاز می‌شود. با افزایش فشار، ترسیب و جمع شدن ترکیبات سنگین در سطح تماس دو سیال افزایش می‌یابد، سطح به وسیله ترکیبات سنگین آسفالتین احاطه می‌شود و شیب نمودار کشش بین سطحی بر حسب فشار به شدت افت می‌نماید. در واقع تجمع آسفالتین در سطح



شکل ۶- نمودار کشش بین سطحی برحسب فشار برای دو محلول نفتی (فاقد آسفالتین و حاوی آسفالتین) و همچنین نفت خام با گاز دی اکسیدکربن در دمای ۵۰°C

جدول ۱- کمترین فشار امتزاج پذیری در بازه‌های مختلف و درصد تغییر شیب بازه‌ها در نمودار کشش بین سطحی - فشار برای محلول‌های مختلف نفت سنتزی و همچنین نفت خام.

درصد تغییر شیب بازه‌ها	کمترین فشار امتزاج پذیری (MPa)	بازه	نوع نفت
---	۸/۷۹	اول	H-40
---	۸/۹۵	اول	H-30
---	۹/۱۴	اول	H-20
۸۲/۸۴	۹/۱۷	اول	H-40-A
	۲۱/۲۵	دوم	
۸۴/۸۱	۹/۱۸	اول	H-30-A
	۲۳/۶۸	دوم	
۸۷/۱۹	۹/۱۸	اول	H-20-A
	۲۶/۸۴	دوم	
درصد تغییر شیب بازه دوم به اول	۹/۶۳	اول	Crude Oil
۳۵/۶۲	۱۱/۵	دوم	
درصد تغییر شیب بازه سوم به اول	۱۶/۵۶	سوم	
۷۱/۳			



شکل ۷- کمترین فشار امتزاج پذیری در بازه انتهایی نمودارهای کشش بین سطحی - فشار برای محلول‌های مختلف نفت سنتزی و همچنین نفت خام

بازه‌های انتهایی نفت خام و نفت‌های سنتزی حاوی آسفالتین در می‌یابیم که این مقدار در بازه انتهایی (سوم) نفت خام کمتر از بازه انتهایی (دوم) نفت‌های سنتزی است. همچنین تغییر شیب بازه‌های نمودار کشش بین سطحی- فشار در این نوع نفت کمتر از محلول‌های نفتی حاوی آسفالتین می‌باشد که این اتفاق احتمالاً به علت متفاوت بودن ترکیب نفت‌های خام و سنتزی که منجر به کاهش ترسیب آسفالتین در نفت خام است.

نتیجه‌گیری

۱- افزایش حجم نرمال هپتان سبب سبک‌تر شدن محلول نفتی بدون آسفالتین می‌شود. با سبک‌تر شدن محلول نفتی، اختلاف چگالی بین نفت-گاز کاهش می‌یابد که سبب افزایش امتزاج‌پذیری گاز و نفت و در نتیجه کاهش کشش مرزی در سطح مشترک بین دو سیال می‌شود.

۲- کاهش شیب نمودار کشش بین سطحی- فشار در بازه دوم نسبت به بازه اول را می‌توان در کاهش انحلال‌پذیری گاز دی‌اکسید کربن در فاز نفتی به علت ترسیب آسفالتین در سطح بین دو سیال جستجو کرد. با افزایش فشار (در بازه دوم)، سرعت رسیدن به امتزاج‌پذیری نسب به فشار، در اطراف نقطه آغاز ترسیب آسفالتین، کاهش می‌یابد.

۳- وجود نرمال پارافین در نفت‌های سنتزی حاوی آسفالتین، سبب شروع ترسیب آسفالتین (تغییر شیب بازه اول و شروع بازه دوم)، کاهش حجم آن سبب بهبود و شتاب در پدیده ترسیب آسفالتین (کشش بین سطحی قوی‌تر و کاهش بیشتر شیب نمودار کشش بین سطحی) و افزایش فشار سبب افزایش شیب نمودار کشش بین سطحی (کاهش مقدار کشش بین سطحی) می‌شود.

۴- در نفت‌های خام حاوی آسفالتین، نمودار کشش بین سطحی- فشار، برخلاف نفت سنتزی، با سه شیب متفاوت کاهش می‌یابد. افزایش مقدار آسفالتین تجمع یافته در سطح مشترک از حد

این افزایش کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیری با تغییر ترکیب محلول نفتی (تولون و نرمال هپتان)، در بازه‌های دوم محلول‌های نفتی حاوی آسفالتین بیشتر اتفاق می‌افتد یعنی جایی که در ابتدای آن بازه آسفالتین شروع به ترسیب می‌کند. بنابراین عامل ترسیب آسفالتین به علت وجود نرمال پارافین در محلول‌های نفتی حاوی آسفالتین، سبب افزایش بیشتر در مقدار کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیر می‌گردند. همچنین با مقایسه شیب بازه‌ها در یک محلول نفتی حاوی آسفالتین در می‌یابیم که با آغاز بازه دوم نمودارهای کشش بین سطحی- فشار، شیب‌های بازه اول از حدود ۰.۸۲٪ برای محلول حاوی ۰.۴۰٪ نرمال هپتان تا حدود ۰.۸۷٪ برای محلول حاوی ۰.۲۰٪ نرمال هپتان تغییر کرده و کاهش می‌یابد که این اتفاق سبب افزایش قابل توجه مقدار کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیر در بازه دوم می‌گردد. بنابراین اضافه شدن آسفالتین به محلول‌های نفتی هرچند سبب افزایش ناچیز فشار امتزاج‌پذیر در بازه اول می‌شود، ولی در بازه دوم محلول‌های حاوی آسفالتین، مقدار این کمیت بسته به ترسیب آسفالتین به‌طور معناداری نسبت به بازه اول افزایش می‌یابد. با ارزیابی تغییر در ترکیب نفت‌های سنتزی حاوی آسفالتین بر روند شیب بازه‌های دوم نسبت به یکدیگر، متوجه شدیم که کاهش میزان نرمال هپتان (افزایش میزان تولون) سبب افزایش شیب بازه دوم نسبت به محلول قبل می‌شود که این نشان از افزایش میزان ترسیب آسفالتین در اثر کاهش حجم نرمال هپتان دارد.

در نفت خام نیز مقدار کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیر بازه سوم بیشتر از بازه دوم و بازه دوم بیشتر از بازه اول را نشان می‌دهد که دلایل آن قبلاً بیان شد. همچنین اگرچه به دلیل انحلال‌پذیری کمتر نفت خام در مقایسه با نفت‌های سنتزی، مقدار کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیر در بازه اول نسبت به دو محلول دیگر نفتی (بدون و با آسفالتین) افزایش را نشان می‌دهد ولی با مقایسه این کمیت در

مخازن نفتی می‌باشد. از کاربردهایی که می‌توان از این نتایج انتظار داشت می‌توان به مقابله با پدیده ترسیب آسفالتین و همچنین تعیین شرایط بهینه ازدیاد برداشت از مخازن نفتی اشاره کرد.

برای ادامه این مطالعه، موارد زیر پیشنهاد می‌گردد:

- از درصدهای وزنی دیگر آسفالتین برای نفت‌های سنتز شده استفاده شود و با این درصد مقایسه گردد.

- از ترکیب‌های دیگر نفت سنتز شده، گازهای مختلف و دماهای دیگر استفاده شود.

- با اضافه نمودن موادی که جاذب آسفالتین می‌باشند به نفت‌های سنتز شده و خام، در جهت کاهش کشش بین سطحی، ترسیب آسفالتین و در نتیجه افزایش امتزاج‌پذیری گاز در نفت آزمایش‌های تکمیلی انجام شود.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب به خاطر در اختیار گذاشتن نفت خام، پشتیبانی و حمایت مالی همچنین از همکاری مسئولین آزمایشگاه خواص سنگ دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه شیراز به خاطر همکاری‌های ارزشمندشان صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

آستانه مشخص، سبب تغییر شیب بازه دوم و آغاز ناحیه سوم می‌شود. در واقع تجمع آسفالتین در سطح تماس نفت-گاز برای نفت‌های خام آسفالتینی، بر روند شیب نمودار ناپدید شدن کشش بین سطحی در حرکت به سمت شرایط امتزاج‌پذیری، اثر می‌گذارد و ترسیب آسفالتین سبب کاهش شیب نمودار ناپدید شدن کشش بین سطحی می‌شود و دستیابی به شرایط امتزاج‌پذیری را سخت‌تر می‌کند.

۵- با مقایسه کم‌ترین فشار امتزاج‌پذیری در بازه‌های انتهایی نفت خام و نفت‌های سنتزی حاوی آسفالتین، به علت تفاوت در ترکیب نفت‌های خام و سنتزی، این مقدار در بازه انتهایی (سوم) نفت خام کمتر از بازه انتهایی (دوم) نفت‌های سنتزی است. ضمن آنکه تغییر شیب بازه‌های نمودار کشش بین سطحی- فشار در این نوع نفت کمتر از محلول‌های نفتی حاوی آسفالتین است، این نشان می‌دهد که میزان ترسیب آسفالتین در بازه انتهایی نفت خام کمتر از نفت سنتزی بوده است.

کاربرد نتایج و پیشنهادها

نتایج این مطالعه در راستای آشنایی با پدیده ترسیب آسفالتین و تاثیر آن بر حداقل فشار امتزاجی در فرآیند تزریق گاز دی اکسید کربن به

مراجع

- [1]. Danesh A., Krinis D., Henderson G. D., and Peden J. M., "Asphaltene deposition in miscible gas flooding of oil reservoirs," *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 66, pp. 339-344, 1988.
- [2]. Sheu E. Y. and Mullins O. C. E., "Asphaltenes: fundamentals and applications," Plenum Publishing Co, 1995.
- [3]. Ashoori S., "Mechanisms of asphaltene deposition in porous media," Ph. D. Thesis, University of Surrey, UK, 2005.
- [4]. Dandekar A. Y., *Petroleum reservoir rock and fluid properties*, CRC Press (Taylor and Francis Group) Publishing Co., 2006.
- [5]. Benham A. L., Dowden W. E., and Kunzman W. J., "Miscible fluid displacement -prediction of Miscibility," *Petroleum Transactions Reprint Series, Society of Petroleum Engineers of AIME*, Vol. 8, 1965.

- [6]. Stalkup F. I., Jr, SPE Monograph, SPE of AIME., Miscible Displacement, Vol. 8, 1983.
- [7]. Holm L. W., *Miscible displacement*, in Petroleum Engineering Hand book, H. Bradley, ed., Society of Petroleum Engineers, pp. 1-45, 1987.
- [8]. Lake L. W., *Enhanced oil recovery*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, p. 234, 1989.
- [9]. Yellig W. F. and Metcalfe R. S., "Determination and prediction of CO₂ minimum miscibility pressure," *J. Pet. Tech.*, pp. 120-128, 1980.
- [10]. Ayirala S. C. and Rao D. N., "Comparative evaluation of a new gas & oil miscibility," JCPT (SPE-99606), 2011.
- [11]. Rao D. N., "A new technique of vanishing interfacial tension for miscibility determination," *Fluids Phase Equilibria*, Vol. 139, pp. 311-324, 1997.
- [12]. Rao D. N., McIntyre F. J., and Fong D. K., "Application of a new technique to optimize injection gas composition for the rainbow keg river F pool miscible flood," *Journal of Canadian Petroleum Technology*, Vol. 38, No. 13, pp. 96-100, 1999.
- [13]. Rao D. N. and Lee J. I., "Application of the new vanishing interfacial tension technique to evaluate miscibility conditions for the terra nova offshore project," *Pet. Sci. Eng.*, Vol. 35, No. 3 & 4, pp. 247-262, 2002.
- [14]. Rao D. N. and Lee J. I., "Determination of gas-oil miscibility conditions by interfacial tension measurements," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 262, pp. 474-482, 2003.
- [15]. Kazemzadeh Y., "Experimental study of asphaltene precipitation and the impact of nanoparticles on gas injection process into oil reservoirs using IFT measurements," Master Dissertation, University of Shiraz, Iran, 2014.
- [16]. Zolghadr A., Riazi M., Escrochi M., and Ayatollahi S., "Investigating the effects of temperature, pressure, and paraffin groups on the N₂ miscibility in hydrocarbon liquids using the interfacial tension measurement method," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52, pp. 9851-9857, 2013.
- [17]. Zolghadr A., Escrochi M., and Ayatollahi S., "Temperature and composition effect on CO₂ miscible injection by interfacial tension measurement," *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 58, No. 5, pp. 1168-1175, 2013.
- [18]. Hemmati-Sarapardeh A., Ayatollahi S. and Ghazanfari M., "Experimental determination of interfacial tension and miscibility of the CO₂-crude oil system; temperature, pressure, and composition effects," *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 59, No. 1, pp. 61-69, 2014.
- [19]. Ayirala S. C. and Rao D. N., "A new mechanistic parachor model to predict dynamic IFT-Miscibility in multi-component hydrocarbon systems," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 299, pp. 321-331, 2006.
- [20]. Escrochi M., Mehranbod N., and Ayatollahi S., "The gas-oil interfacial behavior during gas injection into an asphaltenic oil reservoir," *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 58, pp. 2513-2526, 2013.